

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261818

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08G 65/48

C08G 75/23

(21)Application number : 2000-076534

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 17.03.2000

(72)Inventor : NAMITA KENJI
MATSUMOTO YOSHIYUKI
KIMURA YOSHIHIRO
TANO TETSUO
MIYAWAKI YOZO**(54) PROCESS FOR PREPARATION OF SULFONATE OF POLYMER****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for preparing of a sulfonate of a polymer in a high purity and a high yield.**SOLUTION:** The process comprises the sulfonating of a polymer having an aromatic ring in the main chain with a sulfonating agent in the presence of a solvent containing at least one compound between an ether compound and a carbonyl group-containing compound. The above polymer available is such a polymer as, for example, a polysulfone and a polyethersulfone.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

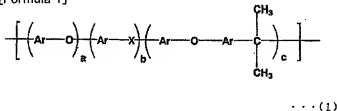
CLAIMS

[Claim(s)]

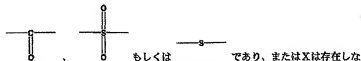
[Claim 1]A manufacturing method of a sulfonation thing in which it is a manufacturing method of a sulfonation thing which carries out the sulfonation reaction of a polymer which has an aromatic ring in a main chain, and the sulfonating agent under solvent existence, and said solvent contains at least one compound of an ether compound and a carbonyl group containing compound.

[Claim 2]The manufacturing method according to claim 1 which is a polymer in which a polymer which has an aromatic ring in a main chain includes a repeated structure unit expressed with a following chemical formula (1).

[Formula 1]



前記式(1)において、Arはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アントリレンまたは4-フェノキシベンゾイル-1、4-フェニレンであり、Xは、



くてもよく、aは0、1、2、3、4または5であり、bは1、2、または3であり、cは0または1である。

[Claim 3]The manufacturing method according to claim 1 or 2 whose ether compound is at least one compound of a compound shown in a following chemical formula (2) and a chemical formula (3) and whose carbonyl group containing compound is at least one compound of a compound shown in a following chemical formula (4) and a chemical formula (5).

$\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2 \dots (2)$

In said formula (2), R^1 and R^2 show an alkyl group, a cycloalkyl group, or a phenyl group of the carbon numbers 1-10, respectively.

$\text{A}^1-\text{O}-(\text{R}^3-\text{O})_n-\text{A}^2 \dots (3)$

In said formula (3), A^1 and A^2 , Alkylphenyl group or $-\text{SO}_3\text{M}$ which has 1-3 alkyl groups of the carbon numbers 1-9 as a hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-10, a phenyl group, and a substituent is shown, respectively, M shows a hydrogen atom, alkali metal ion, or ammonium, R^3 shows an alkylene group of the carbon numbers 2-4, and n shows an integer of 1-

10.

 $R^1-CO-R^2 \dots (4)$

In said formula (4), R^1 and R^2 show an alkyl group, a cycloalkyl group, or a phenyl group of the carbon numbers 1-10, respectively.

 $R^6-COOR^4 \dots (5)$

R^6 in said formula (5) An alkyl group of the carbon numbers 1-10, a cycloalkyl group, An alkylphenyl group which has 1-3 alkyl groups of the carbon numbers 1-9 as a phenyl group and a substituent is shown, R^4 shows a hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-10, a cycloalkyl group, or $-COR^5$, and R^5 shows an alkyl group, a cycloalkyl group, or a phenyl group of the carbon numbers 1-10.

[Claim 4]The manufacturing method according to any one of claims 1 to 3 whose content to a solvent of at least one compound of an ether compound and a carbonyl group containing compound is content that the sum total of said both compounds becomes the range of 0.1 to 20 weight section per polymer 100 weight section.

[Claim 5]The manufacturing method according to any one of claims 1 to 4 whose solvent is a halogenated hydrocarbon solvent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method that the sulfonation thing of the polymer which has an aromatic ring in intramolecular can be manufactured with a high grade and high yield.

[0002]

[Description of the Prior Art]The polymer which has an anionic group in intramolecular is useful as functional polymers, such as ion-exchange resin and a solid acid catalyst, and the polymer which has a sulfonic group also especially in this is broadly used from the height, therefore performance of a degree of disassociation of a sulfonic group being excellent. These days, said not only use but the use as a solid polymer electrolyte for fuel cells for example, etc. are examined. Until now, for example The sulfonation thing of polyether ketone, the sulfonation thing of polysulfone, The sulfonation thing of polyether sulphone, the sulfonation thing of a polyphenylene sulfide, It is reported that polymer sulfonation things, such as a sulfonation thing of polyphenoxybenzoylphenylene, are useful as said polymers solid-electrolyte membrane for fuel cells, and a method of manufacturing these polymer sulfonation things efficiently is desired.

[0003]Generally, as the method of sulfonation, a thing to be sulfonated is dissolved in a suitable solvent and the method of making it react, using chlorosulphonic acid, a sulfuric anhydride, fuming sulfuric acid, or concentrated sulfuric acid for example as a sulfonating agent is used widely conventionally. However, if said various polymers are sulfonated by this method, since it is insufficient in respect of yield etc., the sulfonation method as shown below is proposed.

[0004](1) How to make the Provisional-Publication-No. No. 25328 [57 to] gazette polyether ketone react to concentrated sulfuric acid, and sulfonate it at an elevated temperature (preferably not less than 80 **).

(2) How to add concentrated sulfuric acid further and sulfonate in two steps after making the Provisional-Publication-No. No. 89730 [62 to] gazette polyether sulphone react to concentrated sulfuric acid.

(3) How to sulfonate the Provisional-Publication-No. No. 291920 [63 to] gazette polyether ketone with gas-like SO₃ or chlorosulphonic acid.

(4) The publication-number No. 22009 [one to] gazette polysulfone in the mixed solvent of the liquid A which is a poor solvent of a sulfonating reagent and is a non solvent of polysulfone, and the liquid B which is good solvents to both a sulfonating reagent and polysulfone, How to make react to a sulfuric anhydride or chlorosulphonic acid, and sulfonate.

(5) How to sulfonate the publication-number No. 16126 [two to] gazette polyether sulphone with the concentrated-sulfuric-acid solution of SO₃.

(6) How to make the publication-number No. 208322 [two to] gazette polyether sulphone react to sulfonating agents, such as chlorosulphonic acid, and sulfonate it in concentrated sulfuric acid.

(7) How to dissolve JP,6-93114,A polyether ketone in sulfuric acid, make react to sulfonating agents, such as chlorosulphonic acid, and sulfonate.

[0005]However, the method shown in the above (1), (2), (5), (6), and (7) has the fault that, for example, great cost starts removal of sulfuric acid as a solvent or a sulfonating agent. Since an uneven and local reaction advances easily, only the thing of the heterogeneous characteristic that the sulfonic group is distributed selectively is obtained, but the method shown in the above (3) and (4) has the fault that quality maintenance is difficult, for example. Said each sulfonation method is still insufficient in the point of the improvement in yield altogether, and there are many problems as an industrial process.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, this invention is providing the method it being a high grade and high yield, and the sulfonation thing of the polymer which has an aromatic ring in intramolecular being manufactured as an industrial mass production process with a low price moreover.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order to attain said purpose, a manufacturing method of a sulfonation thing of this invention, it is a manufacturing method of a sulfonation thing which carries out the sulfonation reaction of a polymer which has an aromatic ring in a main chain, and the sulfonating agent under solvent existence, and said solvent contains at least one compound of an ether compound and a carbonyl group containing compound.

[0008]Generation and low sulfonation yield of a by-product traced that an intermolecular cross linkage of a reactant (polymer) was one of causes. [in / result of wholeheartedly research / in artificers / a sulfonation reaction] That is, if the molecular weight increases and such a reactant adheres to a reaction body wall by carrying out the intermolecular cross linkage of said reactant, the heat-conducting characteristic of said reaction machine will fall, and the internal temperature will rise. By the rise of internal temperature, further, a molecular weight of said reactant increases and viscosity of a reaction solution increases. As a result, since stirring efficiency of said reaction machine falls, for example, an uneven and local reaction advances easily, sulfonation yield also falls, and it is guessed that it becomes easy to generate a by-product. Then, this invention persons made either [at least] an ether compound or a carbonyl group containing compound exist in said solvent, and a manufacturing method of this invention which attains said purpose was found out by controlling an intermolecular cross linkage of a polymer. According to the manufacturing method of such this invention, a sulfonation thing of said polymer can be manufactured at a high grade and a high sulfonation rate. Since a polymer sulfonation thing [high grade in this way] can be obtained, separation refinement processes etc. can be skipped and low-cost-izing is also possible. Since control of a process is also easy, quality can be held stably, for example, it is useful also in a process of mass production, and excels in it extremely industrially. Thus, said manufactured polymer sulfonation thing can be broadly used for permselective membrane used for ion-exchange resin, a solid polymer electrolyte for a solid acid catalyst or fuel cells, microfiltration and ultrafiltration, reverse osmosis filtration, etc., or a conductive polymer, for example. In this invention, a "sulfonation thing" is the meaning including both sides of a gestalt of acid, and a gestalt of a salt.

[0009]As for a polymer which has an aromatic ring in said main chain, in a manufacturing method of this invention, it is preferred that it is a polymer including a repeated structure unit expressed with said chemical formula (1). In said chemical formula (1), Ar which adjoins X serves as repeated structure of structure which adjoining Ar(s) coupled directly, when X do not exist.

[0010]In a manufacturing method of this invention, it is preferred that said ether compound is at least one compound of a compound shown in said chemical formula (2) and a chemical formula (3), and said carbonyl group containing compound is at least one compound of a compound shown in said chemical formula (4) and a chemical formula (5).

[0011]In a manufacturing method of this invention, it is preferred that content to a solvent of at least one compound of said ether compound and a carbonyl group containing compound is content that the sum total of said both compounds becomes the range of 0.1 to 20 weight section per polymer 100 weight section. Content of both sides of said both compounds may be sufficient as this content, and it may be content of one of compounds.

[0012]In a manufacturing method of this invention, it is preferred that said solvent is a

halogenated hydrocarbon solvent.

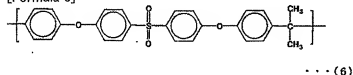
[0013]

[Embodiment of the Invention] In the manufacturing method of this invention, the polymer which includes the repeated structure unit shown in said chemical formula (1) as a polymer which has an aromatic ring in said main chain, for example is raised. Although the weight average degree of polymerization n in particular of said polymer is not restricted, for example, the ranges of it are 10 million–10 million, the ranges of it are 5000–5 million preferably, and the ranges of it are 10,000–3 million more preferably.

[0014] As a repeated structure unit shown in said chemical formula (1), the repeated structure unit of polysulfone, the repeated structure unit of polyether sulphone, etc. are raised, for example. As an example, the repeated structure unit expressed to following-chemical-formula (6) – (10) is raised, for example.

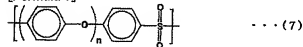
[0015]

[Formula 6]



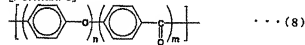
[0016]

[Formula 7]



[0017]

[Formula 8]



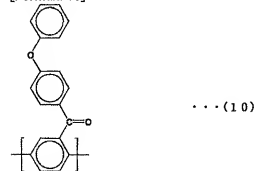
[0018]

[Formula 9]



[0019]

[Formula 10]



[0020] In said chemical formula (7) and said chemical formula (8), n is 1, 2, 3, 4, 5, or 6, for example, and m is 1 or 2 in said chemical formula (8), for example.

[0021] The polymer which comprised any one kind of the repeated structure unit shown in said

5-8

chemical formula (6) – a chemical formula (10), for example may be sufficient as said polymer, and the copolymer which comprised two or more kinds may be sufficient as it. If required, a copolymer including the repeated structure unit of further others can also be used. It is preferred to include also in this the repeated structure unit shown in said chemical formula (6), a chemical formula (7), and said chemical formula (8), and it is including more preferably the repeated structure unit shown in said chemical formula (6).

[0022]In a manufacturing method of this invention, as said ether compound, What is mixed with said solvent and becomes homogeneity is preferred, and For example, alkyl ether of the carbon numbers 3–21, As for cyclic ether, such as alkyl aryl ether, aryl ether, dioxane, and a franc, polyalkylene glycol, and its mono- ***** a diether or ester, its sulfate, etc. are raised. It is a compound preferably expressed with said formula (2) and a formula (3) as mentioned above also in this.

[0023]In said formula (2), an alkyl group, a cycloalkyl group, or a phenyl group of the carbon numbers 1–10 is shown, and R^1 and R^2 are an alkyl group of the carbon numbers 1–10, and a phenyl group, and are an alkyl group of the carbon numbers 1–10 more preferably, respectively. As an example of an ether compound shown in said formula (2), diethylether, diisopropyl ether, dibutyl ether, an anisole, diphenyl ether, dioxane, a tetrahydrofuran, etc. are raised, For example. Also in this, it is diethylether, diisopropyl ether, and a tetrahydrofuran and is diethylether more preferably.

[0024]In said formula (3), A^1 and A^2 , Alkylphenyl group or $-SO_3M$ which has 1–3 alkyl groups of the carbon numbers 1–9 as a hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1–10, a phenyl group, and a substituent is shown, respectively, and it is an alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1–10, and is a hydrogen atom more preferably. A hydrogen atom, alkali metal ion, or ammonium is shown as mentioned above, and M is a hydrogen atom and alkali metal ion, and is a hydrogen atom more preferably. An alkylene group of the carbon numbers 2–4 is shown, and R^3 are ethylene and a propylene group and are ethylene more preferably. An integer of 1–10 is shown, and n is 1–9 and is 2–7 more preferably. As an example of an ether compound shown in said formula (3), For example, polyethylene glycols, polypropylene glycols, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, and polyethylene-glycol JISARUFETO are raised. Also in this, it is polyethylene glycols and polypropylene glycols and they are polyethylene glycols more preferably. The number of these ether compounds may be one, and they may use two or more kinds together.

[0025]As said carbonyl group containing compound, What is mixed with said solvent and becomes homogeneity is preferred, and a carbon number For example, alkyl ketone of 3–21, Ketone compounds, such as alkyl aryl ketone and aryl ketone, an ester compound whose carbon numbers are carboxylic acid compounds, such as aliphatic carboxylic acid of 2–11 and aryl carboxylic acid, and these ester, etc. are raised. Aldehyde can be used. It is a compound which are a ketone compound, a carboxylic acid compound, and an ester compound, and is preferably expressed with said formula (4) and a formula (5) as mentioned above also in these carbonyl group containing compounds.

[0026]In said formula (4), R^1 and R^2 show an alkyl group, a cycloalkyl group, or a phenyl group of the carbon numbers 1–10, and are an alkyl group of the carbon numbers 1–10, and a phenyl group preferably, respectively. As an example of a carbonyl group containing compound shown in said formula (4), For example, acetone, an acetophenone, an acetylacetone, diphenyl ketone, cyclohexanone, methylcyclohexanone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. are raised. Also in this, it is acetone, an acetophenone, an acetylacetone, and methyl ethyl ketone, and is an acetophenone more preferably.

[0027] R^5 in said formula (5) the carbon numbers 1–10, An alkylphenyl group which has 1–3 alkyl groups of the carbon numbers 1–9 as a cycloalkyl group, a phenyl group, and a substituent is shown, and it is an alkyl group of the carbon numbers 1–10, and a phenyl group, and is a phenyl group more preferably. A hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1–10, a cycloalkyl group, or $-COR^5$ is shown, and R^4 is an alkyl group of a hydrogen atom and the

59

carbon numbers 1-10, and is a hydrogen atom more preferably. An alkyl group, a cycloalkyl group, or a phenyl group of the carbon numbers 1-10 is shown, and R^5 are an alkyl group of the carbon numbers 1-10, and a phenyl group, and are an alkyl group of the carbon numbers 1-10 more preferably. As an example of a carbonyl group containing compound shown in said formula (5). For example, benzoic acid, benzoic ester, isophthalic acid, phthalic anhydride, Acetic acid, an acetic anhydride, acetate ester, propionic acid, a propionic anhydride, propionate ester, butanoic acid, a butyric anhydride, butylate, a valeric acid, valerianate, cyclohexylcarboxylic acid, etc. are raised. Also in this, it is benzoic acid, benzoic ester, acetic acid, and acetate ester, and is benzoic acid more preferably.

[0028]Also in these carbonyl group containing compounds, the carboxylic acid which has an aromatic hydrocarbon group in a molecule, ketone, and especially ether are preferred. The number of these carbonyl group containing compounds may be one, and they may use two or more kinds together.

[0029]In a manufacturing method of this invention, as said solvent, a halogenated hydrocarbon solvent is preferred as mentioned above, and it is an aliphatic series halogenated hydrocarbon solvent of the carbon numbers 1-2 more preferably, for example. To a sulfonating agent, an inertness thing of such a halogenated hydrocarbon solvent is preferred, and specifically, For example, methylenedichloride, 1,2-dichloroethane, an ethyl chloride, a carbon tetrachloride, 1,1-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, chloroform, ethylenedibromide, etc. are raised. Also in this, it is 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, and chloroform, and is 1,2-dichloroethane more preferably. If ranges of a carbon number of said halogenated hydrocarbon solvent are 1-2, the solubility of a sulfonating agent will become still better.

[0030]In a manufacturing method of this invention, as said sulfonating agent, Although not restricted in particular, can use fluid SO_3 and SO_3 gas, SO_3 content gas and an SO_3 complex, chlorosulphonic acid, sulfuric acid, fuming sulfuric acid, etc., and, for example preferably, it is fluid SO_3 and SO_3 content gas and an SO_3 complex, and is fluid SO_3 more preferably.

[0031]As said SO_3 content gas, that whose SO_3 concentration in inactive gas, such as nitrogen, dry air, and argon, is the range of 1 - 100 volume % can be used, for example, and it is the range of 2 - 50 volume % preferably, and is the range of 2 - 30 volume % more preferably.

[0032]As said SO_3 complex, for example, a dielectric constant (25 °C) is 11.5 or less, and it is preferred to use inorganic matter of nine or less gas or a fluid or a complex with an organic compound preferably. Specifically, an SO_3 complex with dioxane, thioxan, pyridine, dimethylaniline, triethylamine, hydrogen chloride, benzoic acid, phosphoric acid triethyl, ethyl acetate, pulmitic acid ethyl, diethylether, morpholine, an isoquinoline, etc. is raised, for example. Also in this, it is dioxane, pyridine, triethylamine, and phosphoric acid triethyl, and is dioxane more preferably.

[0033]An example of a manufacturing method of a polymer sulfonation thing of this invention is shown below.

[0034]First, said polymer and at least one compound (henceforth an "additive agent") of said ether compound and said carbonyl group containing compound are dissolved in said solvent. It is not restricted, but especially an addition order of said polymer and said additive agent may be separate, and it may add simultaneously and it may be dissolved. Simultaneously with a sulfonating agent, said polymer may be added to a solvent containing said additive agent so that it may mention later.

[0035]The amount of said solvent used is the range of one to 100 weight section as opposed to polymer 1 weight section, is the range of two to 90 weight section preferably, and is the range of five to 80 weight section more preferably.

[0036]The amount of said additive agent used is the range of 0.05 to 50 weight section as opposed to polymer 100 weight section, is the range of 0.1 to 20 weight section preferably, and is the range of 0.1 to 10 weight section more preferably. If the amount of said additive agent used is 0.1 or more weight sections, it can fully control intramolecular or an intermolecular cross linkage. On the other hand, if the amount of said additive agent used is 20 or less weight

sections, bridge construction depressor effect is still better, in a solvent recovery process, separation with a polymer sulfonation thing can be performed efficiently, a sulfonating agent will react effectively in a polymer, and a sulfonation rate will improve further. Said additive agent is the range of 0.0005 to 50 weight section as opposed to said solvent 100 weight section, is the range of 0.001 to 10 weight section preferably, and is the range of 0.001 – the amount part of duplex more preferably. As said additive agent, said ether compound or a carbonyl group containing compound may be used alone, respectively, and said both may be used together.

[0037] And said sulfonating agent is added to a solvent which dissolved said polymer and said additive agent, and a sulfonation reaction is performed to it.

[0038] It is a mole ratio per 1 mol of repeated structure units of said polymer, and a using rate of said sulfonating agent is the range of 0.5 to 20.0 time mol, and are the 0.7 to 8.0 time range of mol, and a range which is 0.8 to 5.0 time mols more preferably preferably, for example. If said mole ratio is more than a 0.5 time mol, a sulfonation rate can become still more enough, and, on the other hand, can further fully control bridge construction between [that a mole ratio is below a 20.0 time mol] said polymer intramolecular or a molecule, and generation of a by-product can also be controlled still more effectively.

[0039] Although said sulfonating agent can be introduced into a solvent which dissolved said polymer and said additive agent by arbitrary methods, for example, it is preferred for it to be [being a gas or] liquefied and to supply continuously for example. It is the method of it being [being a gas or] liquefied and supplying to a solvent which dissolved said additive agent continuously as a more desirable introducing method, simultaneously with said polymer.

[0040] For example, a range of temperature of a sulfonation reaction is 5–80 **, a range of it is 20–70 ** preferably, and a range of it is 30–50 ** more preferably. Problems, such as coloring, can also be avoided without advance of a reaction becoming it still better that reaction temperature is not less than 5 **, and being able to prevent scattering of a solvent as it is 80 ** or less, and concurring with a side reaction.

[0041] In a manufacturing method of this invention, a sulfonation thing is obtained in the state where it distributed in said solvent, after said sulfonation ending reaction, for example. For example, if said solvent and an additive agent are distilled out of dispersion liquid of this sulfonation thing, a sulfonation thing made into the purpose can be obtained by a high grade.

[0042]

[Example] Next, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0043] (Example 1) Using the reaction apparatus provided with the homomixer shown in drawing 1, as it was shown below, said polymer was sulfonated.

[0044] This reaction apparatus 1 is provided with the glass reaction vessel 21 and the agitator 10 (desk type M type of special opportunity-ized industrial company make and registered trademarks "T. K. homomixer R") like a graphic display. The agitator 10 comprises the motor 11, the agitating blades 13, and the stator 14. The axis of rotation 12 is connected with the actuator of the motor 11.

The agitating blades 13 are attached at the tip of this axis of rotation 12.

The sectional shape of the stator 14 is a reverse concave.

It is arranged in same axle, and it combines with the tip of the fixed axis 15 connected with the motor 11, and is being fixed to the surroundings of the axis of rotation 12 so that the agitating blades 13 may be located in the building envelope.

Two or more breakthroughs 16 penetrated up and down are formed in the stator 14. And it has been arranged so that the agitating blades 13 may be located under the reaction vessel 21 inside, and the axis of rotation 12 and the fixed axis 15 penetrated the lid 29 arranged at the upper opening of the reaction vessel 21, and this agitator 10 has connected it with the motor 11 arranged to the reaction vessel 21 exterior. As for the reaction vessel 21, the exterior is covered with the heat exchanging jacket 28.

Temperature control is carried out to the crevice between the reaction vessel 21 and the heat exchanging jacket 28 by circulating water, warm water, a steam, cold, etc., for example.

6/

As for the heat exchanging jacket 28, the outlet 24 to which the feed hopper 23 which supplies said chilled water to the crevice between the reaction vessel 21 and the heat exchanging jacket 28 discharges said chilled water in the upper part (it is the upper left in a figure) is formed in the lower part (in a figure, it is the lower right), respectively. The packing material 27 is fitted in the pars basilaris ossis occipitalis of the reaction vessel 21 and the heat exchanging jacket 28.

The two nozzles 25 and 26 for feeding are arranged so that this packing material 27 may be penetrated and that end may be located just under the agitating blades 13.

The output port 22 which is made to overflow the reaction mixture stirred by the inside, and is taken out outside is formed in the upper part (in a figure, it is the upper right) of the reaction vessel 21.

[0045]first, the polysulfone (the Teijin Amoco Engineering Plastics company make.) of marketing which comprises a repeated structure unit expressed with said chemical formula (6) Trade name: YUDERU P-1700-NT 100 weight section was dissolved in 1,2-dichloroethane 3900 weight section, further, acetophenone 5 weight section was added and the raw material solution was prepared.

[0046]Beforehand, to the reaction vessel 21 (capacity of 575 ml) of this reaction apparatus 1, fill 1,2-dichloroethane, and in this state. Said raw material solution (speed of supply: a part for 75g/) prepared from the nozzles 25 and 26, and SO_3 (speed of supply: 0.85 g/min) The mole ratio 2.5 to 1 mol of repeated structure units of polysulfone is supplied toward the arrow directions 31 and 32, respectively, it started and stirring was made to react on conditions with a number of rotations of 5000 rpm of the agitating blades 13. And reaction temperature was kept at 40 °C by supplying chilled water in the arrow 41 direction from the feed hopper 23, making this discharge in the arrow 42 direction from the outlet 24, and circulating through chilled water in said heat exchanging jacket 28. In this reaction apparatus 1, said polymer and sulfonation agent which were supplied from the nozzles 25 and 26 arranged just under the agitating blades 13 are stirred in the building envelope of the stator 14. Under the present circumstances, shearing force occurs in the gap part of the agitating blades 13 and the stator 14. And the stirred reaction mixture passes through the breakthrough 16 provided in the stator 14 from the building envelope of the stator 14, and as shown in the arrow 34, it circulates through the inside of the reaction vessel 21 up and down. In this circulation, a part of reaction mixture is stirred again in the building envelope of the stator 14, and a part is overflowed and is discharged from the output port 22.

[0047]30 minutes after the reaction start, after the temperature of reaction mixture and the situation of reaction mixture were stabilized, made reaction mixture overflow, reaction mixture was made to flow out of the output port 22 provided in the reaction vessel 21 in the arrow 33 direction, and extraction of output was started. 1500 g of output was acquired in 20 minutes after an extraction start. The solvent (1,2-dichloroethane) was distilled out of the acquired output, and the white solid containing the target sulfonation thing was obtained.

[0048]About this sulfonation thing, sulfonation thing yield (sulfonation rate) and mineral constituent content were investigated by the method shown below. The result is shown in the following table 1.

[0049](Sulfonation thing yield) It asked for sulfonation thing yield from the ratio of the ultimate analysis value of the sulfur S in the obtained sulfonation thing.

[0050](Mineral constituent content) Sodium hydroxide solution neutralized the obtained sulfonation thing, the amount of sodium sulfate in the solution was quantified with ion chromatography, and the weight ratio to the amount of solid content of said sulfonation thing of this was evaluated as mineral constituent content.

[0051](Example 2) polyether sulphone (the product made from Teijin Amoco Engineering Plastics.) of marketing which comprises a repeated structure unit ($n=1$) which replaces with the polysulfone of said Example 1 and is expressed with said chemical formula (7) Trade name: The sulfonation reaction was similarly performed using the same device as said Example 1 except having used Redel A-300-NT. And it analyzed like said Example 1 about the obtained solid. The result is shown in the following table 1.

[0052](Example 3) The sulfonation reaction was performed like said Example 2 except having

62

replaced with acetophenone 5 weight section and having used diethylether 15 weight section. And it analyzed like said Example 1 about the obtained solid. The result is shown in the following table 1.

[0053](Example 4) the polyether ether ketone (the product made by ICI) of marketing which comprises a repeated structure unit ($n=2$, $m=1$) which replaces with the polysulfone of said Example 1 and is expressed with said chemical formula (8) Trade name: The sulfonation reaction was performed like said Example 1 except having replaced with acetophenone 5 weight section and having used polyethylene-glycol (PEG, MW=200) 1 weight section using Victrex PEEK 450P. And it analyzed like said Example 1 about the obtained solid. The result is shown in the following table 1.

[0054](Example 5) the polyphenylene sulfide (made in Philips.) which comprises a repeated structure unit which replaces with the polysulfone Of said Example 1 and is expressed with said chemical formula (9) Trade name: The sulfonation reaction was performed like said Example 1 except having replaced with acetophenone 5 weight section and having used benzoic acid 0.2 weight section using Lighton R-4. And it analyzed like said Example 1 about the obtained solid. The result is shown in the following table 1.

[0055](Comparative example 1) The sulfonation reaction was performed like said Example 1 except not using an acetophenone. And it analyzed like said Example 1 about the obtained solid. The result is shown in the following table 1.

[0056](Comparative example 2) The sulfonation reaction was performed like said Example 2 except not using an acetophenone. And it analyzed like said Example 1 about the obtained solid. The result is shown in the following table 1.

[0057]

(Table 1)

sulfonation thing Polymer Additive agent Yield Mineral constituent content (%) (%) The example 1 polysulfone acetophenone 95. The 5 example 2 polyether-sulphane acetophenone 96. 4 example 3 polyether-sulphane diethylether 96 5 example 4 polyether-ketone PEG 97 3 example 5 polyphenylene-sulfide benzoic acid 96 4 comparative-example 1 polysulfone 89 14 comparative-example 2 polyether sulphane 87 15 [0058]As shown in said table 1, according to the Examples 1-5, the sulfonation thing with as little mineral constituent (part for sulfuric acid) content as [below 5 % of the weight (opposite solid content)] was obtained as highly [sulfonation thing yield] as not less than 95%. On the other hand, in the comparative examples 1 and 2, sulfonation thing yield was as low as 89% or less, and mineral constituent content was as high as 14 % of the weight or more. A lot of affixes were observed by the wall of the used glassware in said both comparative examples.

[0059]

[Effect of the Invention]As mentioned above, according to the manufacturing method of this invention, the sulfonation thing of the polymer which has an aromatic ring in said main chain can be obtained with a high grade and high yield. Such a method is very useful in an industrial mass production process from low-cost-izing and simplification of a process being possible. Said polymer sulfonation thing manufactured by the manufacturing method of this invention can be broadly used for the permselective membrane used for ion-exchange resin, the solid polymer electrolyte for a solid acid catalyst or fuel cells, microfiltration and ultrafiltration, reverse osmosis filtration, etc., or a conductive polymer, for example.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261818

(P2001-261818A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl.¹

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 G 65/48

C 0 8 G 65/48

4 J 0 0 5

75/23

75/23

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-78534(P2000-78534)

(71) 出願人 000006769

(22) 出願日 平成12年3月17日 (2000.3.17)

ライオン株式会社
東京都墨田区本所1丁目3番7号(72) 発明者 波多 賢治
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内(72) 発明者 松本 善行
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内(74) 代理人 100006555
弁理士 池内 寛幸 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体のスルホン化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合体のスルホン化物を、高純度かつ高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 主鎖に芳香環を有する重合体とスルホン化剤とを、エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物を含有する溶媒存在下でスルホン化反応させる。前記重合体としては、例えば、ポリスルホンやポリエーテルスルホン等の重合体を使用できる。

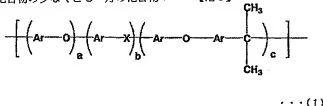
【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖に芳香環を有する重合体とスルホン化剤とを、溶媒存在下でスルホン化反応させるスルホン化物の製造方法であって、前記溶媒がエーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物*

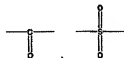
*を含有するスルホン化物の製造方法。

【請求項2】 主鎖に芳香環を有する重合体が、下記化学式(1)で表わされる繰り返し構造単位を含む重合体である請求項1記載の製造方法。

【化1】



前記式(1)において、Arはフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、アントリレンまたは4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレンであり、Xは、



でもよく、aは0、1、2、3、4または5であり、bは1、2、または3であり、cは0または1である。

【請求項3】 エーテル化合物が、下記化学式(2)および化学式(3)に示す化合物の少なくとも一方の化合物であり、カルボニル基含有化合物が、下記化学式

(4)および化学式(5)に示す化合物の少なくとも一方の化合物である請求項1または2記載の製造方法。

$\text{R}^1\text{---O---R}^2$... (2)

前記式(2)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示す。

$\text{A}^1\text{---O---(R}^3\text{---O)}_n\text{---A}^2$... (3)

前記式(3)において、 A^1 および A^2 は、それぞれ、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1~9のアルキル基を1~3個有するアルキルフェニル基または $\text{---S O}_2\text{M}$ を示し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を示し、 R^3 は炭素数2~4のアルキル基を示し、nは1~10の整数を示す。

$\text{R}^1\text{---CO---R}^2$... (4)

前記式(4)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示す。

$\text{R}^1\text{---COOR}^3$... (5)

前記式(5)において、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1~9のアルキル基を1~3個有するアルキルフェニル基を示し、 R^3 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基または ---COR^4 を示し、 R^4 は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル

ル基またはフェニル基を示す。

【請求項4】 エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物の溶媒への含有が、前記両化合物の合計が重合体100重量部あたり0、1~20重量部の範囲になるような含有である請求項1~3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】 溶媒がイロゲン化炭化水素溶媒である請求項1~4のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内に芳香環を有する重合体のスルホン化物を、高純度かつ高収率で製造できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】分子内にアニオン性基を有するポリマーは、イオン交換樹脂や固体触媒等の機能性高分子として有用であり、この中でも特にスルホン酸基を有するポリマーは、スルホン酸基の解離度の高さにゆえに性能が優れていることから幅広く利用されている。最近では、前記用途のみならず、例えば、燃料電池用的高分子固体電解質としての用途等も検討されている。これまでに、例えば、ポリエーテルケトンスルホン化物、ポリスルホンスルホン化物、ポリエーテルスルホンスルホン化物、ポリフェニレンスルホンスルホン化物、ポリフェノキシベンゾイルフェニレンスルホン化物等の重合体スルホン化物が、前記燃料電池用高分子固体電解質膜として有用であることが報告されており、これらの重合体スルホン化物を効率良く製造する方法が望まれてい

る。

【0003】一般にスルホン化の方法としては、被スルホン化物を適当な溶媒に溶解し、スルホン化剤として、例えば、クロルスルホン酸、無水硫酸、発煙硫酸または濃硫酸等を用いて反応させる方法が従来広く用いられている。しかしながら、前記各種重合体をこの方法でスルホン化すると、収率等の点で不十分であることから、以下に示すようなスルホン化方法が提案されている。

【0004】(1) 特開昭第57-25328号公報
ポリエーテルケトンを高温(好ましくは80℃以上)で濃硫酸と反応させてスルホン化する方法。

(2) 特開昭第62-89730号公報
ポリエーテルスルホンを濃硫酸と反応させた後、さらに濃硫酸を添加し、2段階でスルホン化する方法。

(3) 特開昭第63-291920号公報
ポリエーテルケトン気体状のSO₃またはクロルスルホン酸によりスルホン化する方法。

(4) 特開平第1-22009号公報
ポリスルホンを、スルホン化試薬の貧溶媒でありかつポリスルホンの非溶媒である液体Aと、スルホン化試薬およびポリスルホンの両方に対して良溶媒である液体Bとの混合溶媒中で、無水硫酸またはクロルスルホン酸と反応させてスルホン化する方法。

(5) 特開平第2-16126号公報
ポリエーテルスルホンとSO₃の濃硫酸溶液中でスルホン化する方法。

(6) 特開平第2-208322号公報
ポリエーテルスルホンと濃硫酸中でクロルスルホン酸等のスルホン化剤と反応させてスルホン化する方法。

(7) 特開平6-93114号公報
ポリエーテルケトンと硫酸に溶解させ、クロルスルホン酸等のスルホン化剤と反応させてスルホン化する方法。

【0005】しかしながら、前記(1)、(2)、(5)、(6)および(7)に示す方法は、例えば、溶媒またはスルホン化剤としての硫酸の除去に多大なコストがかかるという欠点を有しており、前記(3)および(4)に示す方法は、例えば、不均一で局所的な反応が進行し易いために、スルホン酸基が部分的に分布している不均質な特性のものしか得られず、品質保持が難しいという欠点を有している。また、前記各スルホン化方法は、全て、収率向上の点において未だ不十分であり、工業的製法としては問題が多い。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、分子内に芳香環を有する重合体のスルホン化物を、高純度かつ高収率で、しかも低価格で工業的な大量生産プロセスとして製造できる方法を提供することである。

【0007】
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のスルホン化物の製造方法は、主鎖に芳香環

を有する重合体とスルホン化剤とを、溶媒存在下でスルホン化反応させるスルホン化物の製造方法であって、前記溶媒がエーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物を含有することを特徴とする。

【0008】発明者らは、鋭意研究の結果、スルホン化反応における副生成物の生成や低いスルホン化収率は、反応物(重合体)の分子間架橋がその原因の一つであることを突き止めた。つまり、前記反応物は分子間架橋することによってその分子量が増大し、このような反応物が反応機壁へ付着すると、前記反応機の伝熱性が低下して、その内部温度が上昇する。内部温度の上昇により、さらに、前記反応物の分子量が増大して、反応溶媒の粘度が増大する。この結果、前記反応機の攪拌効率が低下するため、例えば、不均一で局所的な反応が進行し易くなり、スルホン化収率も低下し、副生成物が生成し易くなると推察される。そこで、本発明者らは、前記溶媒中に、エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方を存在させて、重合体の分子間架橋を抑制することにより前記目的を達成する本発明の製造方法を見出したのである。このような本発明の製造方法によれば、高純度かつ高いスルホン化率で、前記重合体のスルホン化物が製造できる。また、このように高純度な重合体スルホン化物を得られるため、分離精製工程等を省略でき、低コストも可能である。さらに、プロセスのコントロールも容易であることから、品質を安定に保持でき、例えば、大量生産のプロセスにも有用であり、工業的に極めて優れている。このようにして製造された前記重合体スルホン化物は、例えば、イオン交換樹脂、固体酸触媒や燃料電池用的高分子固体電解質、精密通・限外ろ過および逆浸透ろ過等に使用されること好ましい。あるいは導電性高分子等に幅広く利用できる。なお、本発明において、「スルホン化物」は、酸の形態および塩の形態の双方を含む範囲である。

【0009】本発明の製造方法において、前記主鎖に芳香環を有する重合体は、前記化学式(1)で表わされる繰り返し構造単位を含む重合体であることが好ましい。なお、前記化学式(1)において、例えば、Xに隣接するArは、Xが存在しない場合、隣接するAr同士が直接結合した構造の繰り返し構造となる。

【0010】本発明の製造方法において、前記エーテル化合物が、前記化学式(2)および化学式(3)に示す化合物の少なくとも一方の化合物であり、前記カルボニル基含有化合物が、前記化学式(4)および化学式(5)に示す化合物の少なくとも一方の化合物であることが好ましい。

【0011】本発明の製造方法において、前記エーテル化合物およびカルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物の溶媒への含有が、前記両化合物の合計が重合体100重量部あたり0.1〜20重量部の範囲に

ような含有であることが好ましい。なお、この含有は、前記両化合物の双方の含有でもよいし、いずれか一方の化合物の含有であってもよい。

【0012】本発明の製造方法において、前記溶媒が、ハロゲン化炭化水素溶媒であることが好ましい。

【0013】

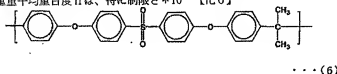
【発明の実施の形態】本発明の製造方法において、前記主鎖に芳香環を有する重合体としては、例えば、前記化学式(1)に示す繰り返し構造単位を含む重合体があげられる。前記重合体の重量平均重合度 n は、特に制限さ*

*れないが、例えば、1000~1000万の範囲であり、好ましくは5000~500万の範囲であり、より好ましくは1万~300万の範囲である。

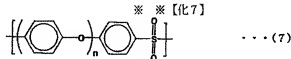
【0014】前記化学式(1)に示す繰り返し構造単位としては、例えば、ポリスルホンの繰り返し構造単位やポリエーテルスルホンの繰り返し構造単位等があげられる。具体例としては、例えば、下記化学式(6)~(10)に表される繰り返し構造単位があげられる。

【0015】

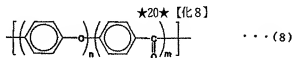
【化6】



【0016】



【0017】



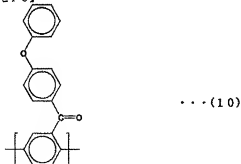
【0018】

【化9】



【0019】

【化10】



【0020】前記化学式(7)および前記化学式(8)において、 n は、例えば、1、2、3、4、5または6であり、前記化学式(8)において、 m は、例えば、1または2である。

【0021】前記重合体は、例えば、前記化学式(6)~化学式(10)に示す繰り返し構造単位のいずれか一種類から構成された重合体でもよいし、二種類以上から構成された共重合体でもよい。また、必要であれば、さ

らに他の繰り返し構造単位を含む共重合体を用いることもできる。この中でも、前記化学式(6)、化学式(7)、前記化学式(8)に示す繰り返し構造単位を含むことが好ましく、より好ましくは、前記化学式(6)に示す繰り返し構造単位を含むことである。

30 【0022】本発明の製造方法において、前記エーテル化合物としては、例えば、前記溶媒と混ざり合い均一になるものが好ましく、炭素数3~21のアルキルエーテル、アルキルアリールエーテル、アリールエーテル、ジオキサンおよびフラン等の環状エーテル、ポリアルキレングリコールや、そのモノもしくはジエーテルまたはエステル、そのサルフェート等があげられる。この中でも好ましくは、前述のように前記(2)および式(3)で表される化合物である。

【0023】前記(2)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基であり、より好ましくは、炭素数1~10のアルキル基である。前記(2)に示すエーテル化合物の具体例としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等があげられる。この中でも、好ましくは、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランであり、より好ましくはジエチルエーテルである。

7

【0024】前記式(3)において、 A^1 および A^2 は、それぞれ、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1~9のアルキル基を1~3個有するアルキルフェニル基または $-SO_2M$ を示し、好ましくは、水素原子、炭素数1~10のアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。Mは、前述のように水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を示し、好ましくは、水素原子、アルカリ金属イオンであり、より好ましくは水素原子である。 R^1 は炭素数2~4のアルキレン基を示し、好ましくは、エチレン基、プロピレン基であり、より好ましくはエチレン基である。 n は1~10の整数を示し、好ましくは、1~9であり、より好ましくは2~7である。前記式(3)に示すエーテル化合物の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリオキシエチレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールジサルフェート類等があげられる。この中でも、好ましくは、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類であり、より好ましくはポリエチレングリコール類である。なお、これらのエーテル化合物は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。

【0025】また、前記カルボニル基含有化合物としては、例えば、前記溶媒と混ざり合い均一になるものが好ましく、炭素数が3~21の脂肪族ハロゲン、アルキルアリールケトンおよびアリールケトン等のケトン化合物、炭素数が2~11の脂肪族カルボン酸およびアリールカルボン酸等のカルボン酸化合物、ならびに、これらのエステルであるエステル化合物等があげられる。また、アルデヒド類も使用できる。これらのカルボニル基含有化合物の中でも好ましくは、ケトン化合物、カルボン酸化合物、エステル化合物であり、より好ましくは、前述のように前記式(4)および式(5)で表される化合物である。

【0026】前記式(4)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基である。前記式(4)に示すカルボニル基含有化合物の具体例としては、例えば、アセトン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ジフェニルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等があげられる。この中でも、好ましくは、アセトン、アセトフェノン、アセチルアセトン、メチルエチルケトンであり、より好ましくは、アセトフェノンである。

【0027】前記式(5)において、 R^1 は、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、置換基として炭素数1~9のアルキル基を1~3個有するアルキルフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1~

8

10のアルキル基、フェニル基であり、より好ましくはフェニル基である。 R^2 は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基または $-COR^3$ を示し、好ましくは、水素原子、炭素数1~10のアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。 R^3 は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示し、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基であり、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基である。前記式(5)に示すカルボニル基含有化合物の具体例としては、例えば、安息香酸、安息香酸エステル類、イソフタル酸、無水フタル酸、酢酸、無水酢酸、酢酸エステル類、プロピオン酸、無水プロピオン酸、プロピオン酸エステル類、酪酸、無水酪酸、酪酸エステル類、吉草酸、吉草酸エステル類、シクロヘキシルカルボン酸等があげられる。この中でも、好ましくは、安息香酸、安息香酸エステル類、酢酸、酢酸エステル類であり、より好ましくは安息香酸である。

【0028】これらのカルボニル基含有化合物の中でも、分子中に芳香族炭化水素基を有するカルボン酸類、ケトン類及びエーテル類等が好ましい。なお、これらのカルボニル基含有化合物は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。

【0029】本発明の製造方法において、前記溶媒としては、例えば、前述のようにハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく、より好ましくは、炭素数1~2の脂肪族ハロゲン化炭化水素溶媒である。このようなハロゲン化炭化水素溶媒は、スルホン化剤に対して不活性なものが好ましく、具体的には、例えば、メチレンジクロロド、1,2-ジクロロエタン、塩化エチル、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、エチレンジブロミド等があげられる。この中でも、好ましくは、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルムであり、より好ましくは、1,2-ジクロロエタンである。前記ハロゲン化炭化水素溶媒の炭素数が1~2の範囲であれば、スルホン化剤の溶解性がさらに良好となる。

【0030】本発明の製造方法において、前記スルホン化剤としては、特に制限されないが、例えば、液体 SO_3 、 SO_2 ガス、 SO_3 含有ガスおよび SO_3 錯体、クロルスルホン酸、硫酸、発煙硫酸等が使用でき、好ましくは、液体 SO_3 、 SO_2 含有ガス、 SO_3 錯体であり、より好ましくは液体 SO_3 である。

【0031】前記 SO_3 含有ガスとしては、例えば、窒素、乾燥空気、アルゴン等の不活性ガスにおける SO_3 濃度が1~100体積%の範囲であるものが使用でき、好ましくは2~50体積%の範囲であり、より好ましくは2~30体積%の範囲である。

【0032】また、前記 SO_3 錯体としては、例えば、誘電率(25℃)が11.5以下であり、好ましくは9

以下の気体または液体の無機もしくは有機化合物との錯体を使用することが好ましい。具体的には、例えば、ジョキサン、チオキサン、ビリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミン、塩化水素、安息香酸、リン酸トリエチル、酢酸エチル、パルミチン酸エチル、ジエチルエーテル、モルホリン、イソキノリン等との S_{O_2} 錯体があげられる。この中でも、好ましくは、ジョキサン、ビリジン、トリエチルアミン、リン酸トリエチルであり、より好ましくはジョキサンである。

【0033】つぎに、本発明の重合体スルホン化物の製造方法の一例を以下に示す。

【0034】まず、前記溶媒に、前記重合体と、前記エーテル化合物および前記カルボニル基含有化合物の少なくとも一方の化合物（以下、「添加剤」という）を溶解する。前記重合体と前記添加剤との添加順序は、特に制限されず、別々でもよいし、同時に添加して溶解させてもよい。また、前記重合体は、後述するように、スルホン化剤と同時に、前記添加剤を含有する溶媒に添加してもよい。

【0035】前記溶媒の使用量は、重合体1重量部に対して、例えば、1～100重量部の範囲であり、好ましくは2～90重量部の範囲であり、より好ましくは5～80重量部の範囲である。

【0036】前記添加剤の使用量は、重合体100重量部に対して、例えば、0.05～50重量部の範囲であり、好ましくは0.1～20重量部の範囲であり、より好ましくは0.1～10重量部の範囲である。前記添加剤の使用量が、0.1重量部以上であれば、分子内または分子間架橋を十分に抑制できる。一方、前記添加剤の使用量が20重量部以下であれば、架橋抑制効果がさらに良好であり、溶媒回収工程において、重合体スルホン化物との分離を効率よく行うことができ、スルホン化剤が重合体に有効に反応してスルホン化率がさらに向上する。また、前記添加剤は、前記溶媒100重量部に対して、例えば、0.0005～50重量部の範囲であり、好ましくは0.001～10重量部の範囲であり、より好ましくは0.001～2重量部の範囲である。なお、前記添加剤としては、前記エーテル化合物またはカルボニル基含有化合物をそれぞれ単独で使用してもよいし、前記両者を併用してもよい。

【0037】そして、前記重合体および前記添加剤を溶解した溶媒に、前記スルホン化剤を添加して、スルホン化反応を行う。

【0038】前記スルホン化剤の使用割合は、前記重合体の繰り返し構造単位1モル当りのモル比で、例えば、0.5～2.0倍モルの範囲であり、好ましくは0.7～8.0倍モルの範囲、より好ましくは、0.8～5.0倍モルの範囲である。前記モル比が0.5倍モル以上であれば、スルホン化率がさらに十分となり、一方、モル比が2.0倍モル以下であると、前記重合体

分子内または分子間において架橋をさらに十分に抑制でき、副生成物の生成もさらに効果的に抑制できる。

【0039】前記スルホン化剤は、例えば、前記重合体および前記添加剤を溶解した溶媒に任意の方法で導入することができるが、例えば、ガス状あるいは液状で連続的に供給するのが好ましい。より好ましい導入方法としては、前記添加剤を溶解した溶媒に、前記重合体と同時に、ガス状あるいは液状で連続的に供給する方法である。

【0040】スルホン化反応の温度は、例えば、5～80℃の範囲であり、好ましくは20～70℃の範囲であり、より好ましくは30～50℃の範囲である。反応温度が5℃以上であると、反応の進行がさらに良好になり、80℃以下であると、溶媒の飛散を防止でき、また、副反応を併発することなく着色等の問題も回避できる。

【0041】本発明の製造方法において、前記スルホン化反応終了後、スルホン化物は、例えば、前記溶媒中に分散した状態で得られる。例えば、このスルホン化物の分散液から前記溶媒と添加剤とを留去すれば、目的とするスルホン化物を高純度で得ることができる。

【0042】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0043】（実施例1）図1に示すホモキマーを備えた反応装置を用いて、以下に示すようにして、前記重合体のスルホン化を行った。

【0044】図示のように、この反応装置1は、ガラス製の反応容器21と攪拌機10（特殊製工業社製、登録商標「T. K. ホモキマー[®]」の卓上タイプM型）とを備えている。攪拌機10は、モーター11、攪拌羽根13およびステーター14から構成されている。モーター11の駆動部には、回転軸12が連結されており、この回転軸12の先端に攪拌羽根13が取り付けられている。ステーター14は、その断面形状が逆凹状であり、その内部空間に攪拌羽根13が位置するように、回転軸12の周りに同軸的に配置され、モーター11に連結している固定軸15の先端と結合して固定されている。また、ステーター14には上下に貫通する複数の貫通孔16が設けられている。そして、この攪拌機10は、攪拌羽根13が反応容器21内部の下方に位置するように配置され、回転軸12および固定軸15が、反応容器21の上方開口部に配置された蓋29を貫通して、反応容器21外部に配置されたモーター11と連結している。反応容器21は、その外部が熱交換ジャケット28で覆われており、反応容器21と熱交換ジャケット28との隙間に、例えば、水、温水、蒸気、冷気等を流通させることによって温度調節が行われる。熱交換ジャケット28は、その下部（図において右下）に、反応容器21と熱交換ジャケット28との隙間に前記冷水等を供

11

給する供給口23が、その上部(図において左上)に、前記冷水等を排出する排出口24がそれぞれ設けられている。反応容器21および熱交換ジャケット28の底部には、パッキン材27が挿嵌されており、このパッキン材27を貫通し、かつ、その一端が撹拌羽根13の真下に位置するように二本の原料供給用ノズル25、26が配置されている。また、反応容器21の上部(図において右上)には、その内部で撹拌された反応液をオーバーフローさせて外部に取り出す取出し口22が設けられている。

【0045】まず、前記化学式(6)で表される繰り返し構造単位から構成されている市販のポリスルホン(テイジンアモコエンジニアリングプラスチック社製、商品名:ユーデルー1700-NT11)100重量部を、1,2-ジクロロエタン3900重量部に溶解させ、さらに、アセトフェノン5重量部を添加して原料溶液を調製した。

【0046】この反応装置1の反応容器21(容量575ml)に、予め、1,2-ジクロロエタンを満たしておき、この状態で、ノズル25、26から、調製した前記原料溶液(供給速度:75g/分)とSO₂(供給速度:0.85g/min、ポリスルホンの繰り返し構造単位1モルに対するモル比2.5)とをそれぞれ矢印方向31、32に向かって供給し、撹拌羽根13の回転数500rpmの条件で撹拌を開始して反応させた。そして、前記熱交換ジャケット28内に、供給口23から矢印41方向に冷水を供給し、これを排出口24から矢印42方向に排出させて冷水を循環することにより、反応温度を40℃に保った。この反応装置1において、撹拌羽根13の真下に配置されたノズル25、26から供給された前記重合体およびスルホン化剤は、ステーター14の内部空間において撹拌される。この際、撹拌羽根13とステーター14との隙間部分において、剪断力が発生する。そして、撹拌された反応液は、ステーター14の内部空間から、ステーター14に設けられた貫通孔16を通りぬけ、矢印34に示すように反応容器21内を上下に循環する。この循環において、反応液の一部は、再度、ステーター14の内部空間で撹拌され、また、一部は、オーバーフローして取出し口22から排出される。

【0047】反応開始から30分後、反応液の温度および反応液の状況が安定してから、反応液をオーバーフローさせて、反応容器21に設けられた取出し口22から矢印33方向に反応液を流出させ、生成物の採取を開始した。採取開始から20分間で、1500gの生成物が得られた。得られた生成物を溶媒(1,2-ジクロロエタン)を留去して、目的のスルホン化物を含む白色固体を得た。

【0048】このスルホン化物について、以下に示す方法によりスルホン化物収率(スルホン化率)および無機

12

成分含有率を調べた。その結果を下記表1に示す。

【0049】(スルホン化物収率)得られたスルホン化物における硫黄Sの元素分析値の比率からスルホン化物収率を求めた。

【0050】(無機成分含有率)得られたスルホン化物を水酸化ナトリウム水溶液により中和し、その溶液中の硫酸ナトリウム量をイオンクロマトグラフィーにより定量し、これの前記スルホン化物の固形分量に対する重量比を無機成分含有率として評価した。

10 【0051】(実施例2)前記実施例1のポリスルホンに代えて前記化学式(7)で表される繰り返し構造単位(n=1)から構成されている市販のポリエーテルスルホン(テイジンアモコエンジニアリングプラスチック(株)製、商品名:レーデルー300-NT)を用いた以外は、前記実施例1と同じ装置を用いて、同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例1と同様にして分析を行った。その結果を下記表1に示す。

20 【0052】(実施例3)アセトフェノン5重量部に代えてジエチルエーテル15重量部を用いた以外は、前記実施例2と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例1と同様にして分析を行った。その結果を下記表1に示す。

【0053】(実施例4)前記実施例1のポリスルホンに代えて、前記化学式(8)で表される繰り返し構造単位(n=2, m=1)から構成されている市販のポリエーテルエーテルケトン(ICI社製、商品名:ビクトレックスPEEK450P)を用い、アセトフェノン5重量部に代えてポリエチレングリコール(PEG, MW=200)1重量部を用いた以外は、前記実施例1と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例1と同様にして分析を行った。その結果を下記表1に示す。

30 【0054】(実施例5)前記実施例1のポリスルホンに代えて、前記化学式(9)で表される繰り返し構造単位から構成されているポリフェニレンスルフィド(フィリップス社製、商品名:ライトンR-4)を用い、アセトフェノン5重量部に代えて安息香酸0.2重量部を用いた以外は、前記実施例1と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例1と同様にして分析を行った。その結果を下記表1に示す。

40 【0055】(比較例1)アセトフェノンを使用しない以外は、前記実施例1と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例1と同様にして分析を行った。その結果を下記表1に示す。

【0056】(比較例2)アセトフェノンを使用しない以外は、前記実施例2と同様にしてスルホン化反応を行った。そして、得られた固体について、前記実施例1と同様にして分析を行った。その結果を下記表1に示す。

【0057】

(表1)

	重合体	添加剤	スルホン化物	
			収率 (%)	無機成分含有率 (%)
実施例1	ポリスチレン	アトリエノ	9.5	5
実施例2	ポリスチレン	アトリエノ	9.6	4
実施例3	ポリスチレン	ジエチル	9.6	5
実施例4	ポリスチレン	PEG	9.7	3
実施例5	ポリスチレン	安息香酸	9.6	4
比較例1	ポリスチレン	—	8.9	1.4
比較例2	ポリスチレン	—	8.7	1.5

【0058】前記表1に示すように、実施例1～5によれば、スルホン化物収率が9.5%以上と高く、かつ無機成分(硫酸分)含有量が5重量%(対固形分)以下と少ないスルホン化物が得られた。これに対し、比較例1および2においては、スルホン化物収率が8.9%以下と低く、無機成分含有量が1.4重量%以上と高かった。また、前記両比較例においては、使用したガラス容器の内壁に、多量の付着物が観察された。

【0059】

【発明の効果】以上のように、本発明の製造方法によれば、前記主鎖に芳香環を有する重合体のスルホン化物を、高純度、かつ高収率で得ることができる。このような方法は、低コスト化、工程の簡略化が可能であることから工業的な大量生産プロセスに極めて有用である。また、本発明の製造方法により製造された前記重合体スルホン化物は、例えば、イオン交換樹脂、固体酸触媒や燃料電池用の高分子固体電解質、精密ろ過・限外ろ過および逆浸透ろ過等に使用される選択透過膜、あるいは導電性高分子等に幅広く利用できる。

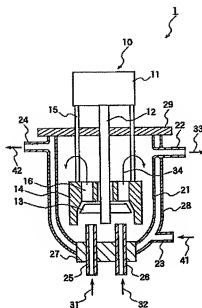
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において使用するホモキサンの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 : 反応装置
- 10 : 攪拌機
- 11 : モーター
- 12 : 回転軸
- 13 : 攪拌羽根
- 14 : ステーター
- 15 : 固定軸
- 16 : 貫通孔
- 21 : 反応容器
- 22 : 取出し口
- 23 : 供給口
- 24 : 排出口
- 25、26 : 原料供給用ノズル
- 27 : パッキン材
- 28 : 熱交換ジャケット
- 29 : 蓋

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 純弘
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(72)発明者 田野 哲雄
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 宮脇 洋三
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
Fターム(参考) 4J005 AA24 BD06
4J030 BA09 BA42 BA43 BA48 BA49
BD09 BF19 BG22 BG34